

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2005-534163

(P2005-534163A)

(43) 公表日 平成17年11月10日(2005.11.10)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
H01L 29/78	H01L 29/78 301G	5F038
H01L 21/318	H01L 21/318 C	5F048
H01L 21/336	H01L 21/318 M	5F058
H01L 21/822	H01L 27/08 321D	5F083
H01L 21/8238	H01L 27/10 651	5F101
審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 18 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2003-577313 (P2003-577313)
 (86) (22) 出願日 平成15年3月12日 (2003.3.12)
 (85) 翻訳文提出日 平成16年8月31日 (2004.8.31)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2003/007717
 (87) 国際公開番号 W02003/079413
 (87) 国際公開日 平成15年9月25日 (2003.9.25)
 (31) 優先権主張番号 10/099,794
 (32) 優先日 平成14年3月15日 (2002.3.15)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 504199127
 フリースケール セミコンダクター イン
 コーポレイテッド
 アメリカ合衆国 78735 テキサス州
 オースティン ウィリアム キャノンド
 ライブ ウェスト 6501
 (74) 代理人 100116322
 弁理士 桑垣 衛
 (72) 発明者 ニュエン、ビチーエン
 アメリカ合衆国 78733 テキサス州
 オースティン ローレルウッド ドライ
 ブ 110

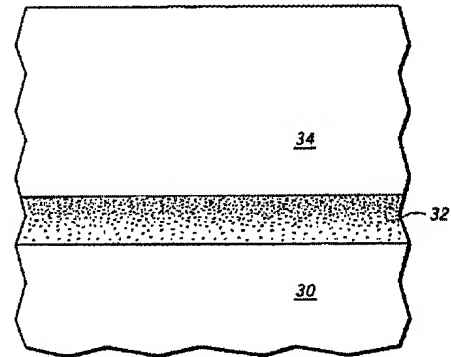
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高K誘電体膜及びその形成方法

(57) 【要約】

誘電体層 (32, 38) はランタン、アルミニウム、窒素及び酸素を含み、2つの導電体 (30, 34) の間または導電体と基板との間に形成される。一の実施形態においては、誘電体層 (32) に含まれるランタン、窒素またはアルミニウムはその濃度が傾斜している。さらに別の絶縁層 (36, 40) を導電体または基板 (30) と誘電体層 (32, 38) との間に形成することができる。誘電体層 (32, 38) は原子層化学気相成長法、物理気相成長法、有機金属化学気相成長法、またはパルスレーザ成膜法により形成することができる。

28



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

半導体基板と、
同半導体基板を覆い、ランタン、アルミニウム、酸素及び窒素を含む誘電体層と、
同誘電体層を覆う電極層と、を備える半導体構造。

【請求項 2】

さらに、前記半導体基板と前記誘電体層との間に境界層を備える請求項 1 記載の半導体構造。

【請求項 3】

前記境界層はシリコン、窒素及び酸素を含む請求項 2 記載の半導体構造。

10

【請求項 4】

前記境界層はアルミニウム、窒素及び酸素を含む請求項 2 記載の半導体構造。

【請求項 5】

前記誘電体層の窒素濃度は、前記電極層に隣接する部分の濃度が前記半導体基板に隣接する部分の濃度よりも高い、請求項 1 記載の半導体構造。

【請求項 6】

前記誘電体層はアモルファスである請求項 1 記載の半導体構造。

【請求項 7】

前記半導体基板は単結晶シリコン、砒化ガリウム、絶縁膜上に形成した半導体 (Semiconductor On Insulator: SOI)、シリコンゲルマニウム、及びゲルマニウムからなる群から選択される請求項 1 記載の半導体構造。

20

【請求項 8】

前記電極層はゲート電極である請求項 1 記載の半導体構造。

【請求項 9】

前記誘電体層の少なくとも一の元素はゼロからゼロよりも大きい所定の量になるように傾斜する分布を有する、請求項 1 記載の半導体構造。

【請求項 10】

第 1 導電層と、
同第 1 導電層を覆い、ランタン、アルミニウム、酸素及び窒素を含む誘電体層と、
同誘電体層を覆う第 2 導電層と、を備える半導体構造。

30

【請求項 11】

前記第 1 導電層は浮遊ゲートである請求項 10 記載の半導体構造。

【請求項 12】

前記第 1 導電層及び前記第 2 導電層の内の少なくとも一つはキャパシタプレートである請求項 10 記載の半導体構造。

【請求項 13】

前記誘電体層は窒素濃度を有し、この窒素濃度は前記誘電体層の中央部分の濃度が前記第 1 導電層及び前記第 2 導電層に隣接する両方の部分の濃度に比べて高い、請求項 10 記載の半導体構造。

40

【請求項 14】

半導体基板と、
同半導体基板を覆って形成される第 1 誘電体層と、
ランタン、アルミニウム、酸素及び窒素を含み、前記第 1 誘電体層を覆って形成される第 2 誘電体層と、
前記誘電体層を覆う電極層と、を備える半導体構造。

【請求項 15】

前記第 1 誘電体層は約 10 オングストローム (1 ナノメートル) よりも薄い厚さであり、そして前記第 2 誘電体層は約 20 ~ 90 オングストローム (2 ~ 9 ナノメートル) の範囲の厚さである、請求項 14 記載の半導体構造。

【請求項 16】

50

前記第1誘電体層は酸化シリコン、酸化シリコン、及び酸化アルミニウムの内の一つからなる請求項15記載の半導体構造。

【請求項17】

前記第1誘電体層は約10～90オングストローム（1～9ナノメートル）の範囲の厚さであり、そして前記第2誘電体層は約5～20オングストローム（0.5～2ナノメートル）の範囲の厚さである、請求項14記載の半導体構造。

【請求項18】

前記第1誘電体層は5よりも大きい誘電率（ k_{ϵ} ）を有する請求項17記載の半導体構造。

【請求項19】

半導体表面を有する基板及び導電層から選択される第1材料を設ける工程と
ランタン、アルミニウム、酸素及び窒素を含む誘電体層を前記第1材料を覆うように形成する工程と、
導電電極層を前記誘電体層を覆うように形成する工程と、からなる半導体構造の形成方法

10

【請求項20】

誘電体層を形成する工程において、
ランタン、アルミニウム及び酸素を含み、実質的に窒素を含まない誘電体層を形成する工程と、
窒素を前記誘電体層に導入する工程と、からなる請求項19記載の方法。

20

【請求項21】

窒素を導入する工程において、前記半導体構造をアンモニアガス（ NH_3 ）に晒す、請求項20記載の方法。

【請求項22】

窒素を組み込む工程が、前記誘電体の成膜中に、リモート窒素（ N_2 ）プラズマを導入する工程からなる請求項20記載の方法。

【請求項23】

前記誘電体層内の或る位置での窒素濃度が1.0～10原子重量パーセントの範囲である請求項19記載の方法。

【請求項24】

前記誘電体層を形成する工程が、前記誘電体層を原子層化学気相成長法（atomic layer chemical vapor deposition:ALCVD）により形成する工程からなる請求項19記載の方法。

30

【請求項25】

前記誘電体層を形成する工程が、
アルミニウム及び酸素を含む第1単分子層を形成する工程と、
ランタン及び酸素を含む第2単分子層を形成する工程と、
窒素の単分子層を前記第1単分子層及び前記第2単分子層の内の少なくとも一つの単分子層の上に形成する工程と、からなる請求項24記載の方法。

【請求項26】

窒素の単分子層の形成をアンモニア（ NH_3 ）ガスを使用して行なう請求項25記載の方法。

40

【請求項27】

窒素の単分子層の形成を一酸化窒素（ NO ）ガスを使用して行なう請求項25記載の方法。

【請求項28】

窒素の単分子層の形成を、リモート窒素（ N_2 ）プラズマを使用して行なう請求項25記載の方法。

【請求項29】

誘電体層を形成する工程が、前記誘電体層を有機金属化学気相成長を使用して形成する工

50

程からなる、請求項 19 記載の方法。

【請求項 30】

窒素を前記誘電体層に、アンモニアガス (NH_3)、一酸化窒素ガス (NO) 及び一酸化二窒素ガス (N_2O) から成る群から選択されるガスを含む窒素を使用して導入する、請求項 29 記載の方法。

【請求項 31】

窒素を前記誘電体層に、リモート窒素 (N_2) プラズマを使用して導入する、請求項 29 記載の方法。

【請求項 32】

誘電体層を形成する工程が、前記誘電体層内の窒素濃度が前記導電電極層に隣接する部分の濃度が前記第 1 材料に隣接する部分の濃度よりも高くなるように誘電体層を形成する、請求項 19 記載の方法。

10

【請求項 33】

前記第 1 材料に隣接する部分の窒素濃度が 0.5 原子重量パーセントよりも低い請求項 32 記載の方法。

【請求項 34】

前記導電電極層に隣接する部分の窒素濃度が 1.0 原子重量パーセントよりも高い請求項 32 記載の方法。

【請求項 35】

誘電体層を形成する工程が、前記誘電体層内の窒素濃度が前記誘電体層の中央部分の濃度が前記導電電極層に隣接する部分及び前記第 1 材料に隣接する部分の両方の濃度よりも高くなるように誘電体層を形成する、請求項 19 記載の方法。

20

【請求項 36】

誘電体層を形成する工程が、物理気相成長を行なう工程からなる請求項 19 記載の方法。

【請求項 37】

物理気相成長を行なう工程が、活性窒素雰囲気中でレーザビームパルスを実質的にランタンターゲットに照射するパルスレーザ成膜を行なう工程からなる、請求項 36 記載の方法。

【請求項 38】

さらに、絶縁層を前記第 1 材料と前記誘電体層との間に成膜する請求項 19 記載の方法。

30

【請求項 39】

前記絶縁層は、酸化シリコン、酸化窒素シリコン及び酸化アルミニウムのいずれか一つからなる請求項 38 記載の方法。

【請求項 40】

前記絶縁層は 5 よりも大きい誘電率を有する請求項 38 記載の方法。

【請求項 41】

半導体基板と、同半導体基板を覆い、ランタン、アルミニウム及び酸素を含む誘電体構造と、を備える半導体構造。

【請求項 42】

前記誘電体構造はさらに窒素を含む請求項 41 記載の半導体構造。

40

【請求項 43】

前記誘電体構造は窒素化されたアルミニウムランタンから構成される請求項 42 記載の半導体構造。

【請求項 44】

前記誘電体構造はゲート誘電体、エッチング停止層、トレンチのライナー、及びサイドウォールスペーサのライナーの内の一つからなる請求項 42 記載の半導体構造。

【請求項 45】

前記誘電体構造は拡散バリアとして機能する請求項 42 記載の半導体構造。

【発明の詳細な説明】

50

【技術分野】

【0001】

本発明は集積回路の形成に用いられる素子と集積回路の形成方法に関し、特に集積回路の形成に用いられる高K誘電体に関するものである。

【背景技術】

【0002】

2酸化シリコンは、集積回路の形成に際して用いられる、今日まで最も一般的かつ有効な絶縁体である。この膜は非常に高いレベルの信頼性を有し、特に、非常に低い欠陥密度の膜として形成することができる。この結果、2酸化シリコンは低いリークを達成する際に非常に有効な材料として機能する。ゲート誘電体に関して、誘電体の望ましい特徴の一つは、誘電体がその上のゲートをその下のチャンネルに結合させてチャンネルがゲートに印加される信号に応答するようにすることである。この点において、この誘電体が一般的にKとして知られる高い誘電率を有することが望ましい。

10

【0003】

現在、酸化シリコンよりも高い誘電率を有する高K誘電体を開発するために数多くの研究がなされている。この類の高K誘電体は多く存在するが、酸化シリコンの利点の一つは、そのバンドギャップが大きいために、非常に有効な絶縁体となっている、ということである。このようにして、高誘電率化を目的として開発される材料の多くは、十分に大きなバンドギャップを持たない、または、誘電体を流れる電流リークを防止するのに十分な信頼性を持たせるように形成することが難しいことから問題を有するとされてきた。

20

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

高K誘電体に望まれる特性の一つは、高K誘電体がアモルファスであるということである。また高K誘電体は、製造期間中とそれに続く、完成した集積回路の一部として機能動作する期間中を含むすべての寿命に渡ってアモルファスであり続ける必要がある。高K誘電体の多くは、成膜時に十分に高いKと十分な信頼性を有するが、それに続く処理工程とその工程に関連する熱処理の期間を経る結果、これらの膜が結晶化されてしまう。このようにして結晶化されるこれらの膜は、その全長及び全幅に渡って完全に結晶化されるのではなく、形成される結晶構造の間の粒界として知られる領域を有することとなる。これらの粒界はリークを生じさせる領域であり、電気特性に影響する他の問題となる。

30

【0005】

アモルファスに代わるものとして単結晶膜がある。理論的には、これら単結晶膜は通常、単結晶に形成することができる。単結晶膜にはいくつかの問題がある。一つには、膜の結晶構造をその下の半導体、通常はシリコン、の結晶構造に整合させてしまうのみならず、膜形成プロセス中に事実上完全な形で形成される膜の結晶構造にも整合させてしまうことである。単結晶層であるエピタキシャル層は当該産業分野においては知られるところである。シリコンはエピタキシャル成長により形成することができる。一般的に、これらのエピタキシャルプロセスは、他の成膜プロセスに比べると比較的遅い。非常に微細な膜を単結晶の形で成長させることができる技術の一つに、分子線エピタキシャル成長法がある。この方法には、エピタキシャル成長が遅く、処理量、すなわち、所定時間当たりのウェハの処理枚数がCVDのような従来の成膜プロセスに比べると非常に小さい、という問題がある。このように、分子線エピタキシャル成長法(MBE)は一般的に量産に適する技術ではないと考えられる。MBE技術を用いるとしても、確実に欠陥の無い膜を得ることは未だに難しい。これを達成するには、圧力を非常に低くする必要があり、プロセスが非常に遅い。膜厚が10~30オングストロームという非常に薄い層の場合、その成長にMBE装置で悠に2時間を要する。

40

【0006】

新規の高K誘電体を開発するに当たって、誘電体が非常に高い誘電率を有してしまうという別の問題も生じる可能性がある。誘電率が非常に高いと、トランジスタの特性に悪影

50

響を及ぼすフリンジ電界効果と呼ばれる効果が生じる。この効果はゲートとソース／ドレインとの間の過剰な結合に関与する。このようにして、開発中の材料は通常、20～40の範囲の誘電率を有することが望ましい。この望ましい誘電率範囲は技術がさらに進歩するに従っていくらか変わるものである。

【0007】

望ましい高K誘電体の別の形態は、或る膜厚の酸化シリコンの容量と等価な容量という観点から評価される。酸化シリコンは非常に一般的であり、かつ、有効に使用されるので、酸化シリコンは標準となっており、この産業分野においては、所定の特性は酸化シリコンとの関係で記載されることが多い。この場合、通常の望ましい酸化シリコン換算は5～15オングストロームの間であるが、膜厚が5～15オングストロームの酸化シリコンはリーク、信頼性及び成長速度に問題を有する。従って、膜がそのように薄いと製造する際だけでなく使用する際にも困難を伴う。望ましい結合は、酸化シリコン換算で5～15オングストロームの膜厚を有し、実際の膜厚がこの膜厚よりも厚い誘電体を用いる場合に生じる。通常望ましいと考えられる実際の最小膜厚は約25オングストロームである。このようにして、誘電率が望ましい範囲にあり、高信頼性を有するように形成可能であり、膜厚が望ましい範囲にあり、かつ、製造プロセスにおいて製造可能な誘電体膜が必要となる。

10

【課題を解決するための手段】

【0008】

ランタン、アルミニウム及び酸素を含む高K誘電体膜は非常に優れた高誘電率材料となる。この膜は、望ましい範囲の誘電率を有するという利点と高温でアモルファスのままの状態を維持する能力を有するという利点とを組み合わせたものであり、しかもリークが小さい。

20

【発明を実施するための最良の形態】

【0009】

図1に集積回路の一部10を示すが、この一部10は半導体材料からなる基板12、誘電体膜14及び導電膜16を有する。基板12は少なくともその表面に半導体領域を有する。図示しない下層部は同様に半導体材料とするか、または、絶縁膜上に形成した単結晶シリコンを含む半導体 (Semiconductor On Insulator: SOI) 基板に通常見られる絶縁材料とすることができる。半導体材料としては、単結晶シリコン、砒化ガリウム、シリコンゲルマニウム、及びゲルマニウムを挙げることができる。基板12の上を覆って誘電体層14が位置する。誘電体層14の上を覆って、ゲート電極として機能する導電膜16が位置する。誘電体層14はゲート絶縁膜またはゲート誘電体として動作する。基板12はここでは誘電体膜14との境界の表面近傍の領域が示され、トランジスタのチャネルとなる。

30

【0010】

ゲート誘電体14は、ランタン、アルミニウム及び酸素を含む混合物であるアルミン酸ランタン (ランタンアルミネート) を有する。この混合物はアルミニウムとランタンの濃度が同じである場合に、 LaAlO_3 と表される。ゲート誘電体14は好ましくは、原子層化学気相成長法 (ALCVD) を使用して形成する。ここで使用可能な他の方法には、物理気相成長法、有機金属化学気相成長法、及びパルスレーザ成膜法が含まれる。ALCVD法を使用すると膜厚を含む層形成を高精度に制御でき、ここにおいては、約25オングストローム以上で、好ましくは30～90オングストロームの範囲の膜厚に制御する。現状の集積回路技術におけるゲート導電体16は通常、ポリシリコンであるが、タングステン、窒化チタン、窒化タンタルのような他の導電体、またはゲート導電体として有用なものであればどのような導電体を用いることもできる。

40

【0011】

ALCVD法により成膜するゲート誘電体14は、膜を確実にアモルファスの状態で成膜させる場合にも有用である。現在のALCVD技術を用いる場合、代表的な温度範囲は200～400℃であり、そのときの圧力は0.1～10 Torrの範囲の値であり、A

50

LCVD法の場合、普通1.0 Torrが選ばれる。温度及び圧力はゲート誘電体14が確実にアモルファス状態となるように選択される。ALCVDプロセスにおいては、アルミニウム及びランタン及び酸素のそれぞれのソースが一サイクルの中の異なる部分で導入される。各材料はそれが導入され、成膜される固有の時点を一サイクルの中に有し、この成膜はすでに存在する層との間の反応の結果であり、その後、導入された材料は排気される、またはパージされる。続いて、他の材料が導入され、すでに存在する層との間で反応を起こし、パージにより取り除かれる。次に、第3の材料が導入され、反応を起こしてパージされる。このように、一つの完結するサイクルが3つの材料すべてに対応する形で行なわれるが、それぞれの材料のサイクル中における導入時点及び期間は異なる。アルミニウムの次に酸素、ランタンの次に酸素、アルミニウムの次に酸素なども考えられる。このようにして、一つの材料おきに酸素ソースが導入される。このようにある意味では、一つの材料の導入毎に一つの層が成膜される。この場合、サイクルを一通りすべて行なう毎に4つの成膜層、すなわち、一層のランタン、一層のアルミニウム、2層の酸素が層毎に成膜されるが、結果として得られる4つの層は2つの金属酸化層、すなわち、アルミニウム/酸素を一つの層として、ランタン/酸素を他方の層として観察することができる。これらの2つの層はこのようにして単層のアルミン酸ランタンを構成する。

【0012】

このアルミン酸ランタンは誘電係数及び低リークを最適化する分野において非常に多くの利点をもたらす。他の材料の中には明らかな不具合を有するものがある。例えば、酸化ランタンは正常な範囲の誘電率を有するが水分を吸収する。水分の吸収は集積回路を望ましい形で製造しようとする場合に非常に不利となる。例えば、酸化ランタンが水分を吸収すると構造的な信頼性の問題が生じる。酸化ランタンが軟化して集積回路構造を形成する際に使用できなくなる。酸化アルミニウムは、例えば誘電率が非常に低いという問題を有する。酸化アルミニウムの誘電率は酸化シリコンよりも幾分高いが、今後続くサイズの縮小化に使用できるほど十分に高くはない。従って、特定の唯一のプロセス構成が存在するが、このプロセス構成では酸化アルミニウムが使用できるものの寸法が縮小される次世代製品は加工できない。

【0013】

アルミン酸ランタンの別の利点は、誘電率がランタンの含有率に依存して変化することである。従って誘電率は、10~25の間の或る値に最適化させることが可能となる。ランタンの含有率をアルミニウムの含有率よりも大きくすることにより誘電率を幾分大きくすることができるが、こうすると水分の吸収に関連する問題が生じる。

【0014】

アルミン酸ランタンは最高1,025℃の温度でも、多分それ以上の温度でもアモルファス状態を維持できるという利点を有する。摂氏1,025度は通常、現状のプロセスでは最も高い温度である。従ってアルミン酸ランタンは、最先端の平面構造形成用の多くの典型的なプロセスにより作製される集積回路を処理する間の最高温度に耐え、アモルファス状態を維持する性質を有することが判明している。望ましいのは最高処理温度をいくらか低くすることであるが、最高温度はかなり高いレベルのままとなる可能性がある。なぜならば、ソース/ドレインの不純物が活性化するには高い温度が必要であり、そのような活性化は近い将来においても必要であると考えられるからである。最高温度は1,025℃よりも幾分低い温度とすることができるが、少なくともしばらくの間は依然として摂氏900度を超えるものと考えられる。しかしながら、温度が大きく下がる保証は無く、摂氏1,025度がしばらくの間は有効な要件として続く可能性がある。従って、アモルファス状態のアルミン酸ランタンは予測される温度範囲で望ましい高誘電率特性と高信頼性を可能にする。

【0015】

アモルファス状態のアルミン酸ランタンという有効な高K誘電体膜を成膜することができることにより得られる別の効果は、アルミン酸ランタンがシリコン上だけでなく、砒化ガリウム上でも非常に有効であるということである。砒化ガリウム及び砒化ガリウムの高

10

20

30

40

50

い移動度という利点を有効に利用する際の問題の一つに、砒化ガリウムに使用されるゲート誘電体が、高温で酸化シリコンを成長させて得られるシリコンのゲート誘電体の信頼性レベルに達することが非常に困難であることである。従ってほとんどの用途においては、シリコンが砒化ガリウムよりも優れていることが証明されてきた。現在、ALCVD法を用いて成膜される有効な高K誘電体の出現により、ゲート誘電体は、シリコン、砒化ガリウム、または他の半導体材料のいずれの上に成膜されるかに係わらず、高信頼性を有するようになった。この結果、砒化ガリウムがほとんどの集積回路に対して好ましい選択肢となり、現在の半導体市場における単なる特殊用途の材料ではなくなっている。

【0016】

図2に集積回路の一部18を示すが、この集積回路は基板20、バリア誘電体22、高K誘電体24、及び導電体26を有する。この場合、高K誘電体24はそれがアルミン酸ランタンであるという点で、図1の膜14と同様または膜14に類似する。導電体26は図1の導電体16に、基板20は図1の基板12に類似する。境界層とも呼ぶことができるバリア誘電体22は、絶縁体として望ましい特性を有するという理由により選択される。このバリア誘電体22は、例えば酸化アルミニウム、酸化シリコンまたは酸化窒化シリコンとすることができる。酸化アルミニウムはこの場合には特に有効な選択肢となる。なぜなら、酸化アルミニウムは優れた絶縁特性を有し、酸化シリコンよりも幾分高い誘電率を有する。バリア誘電体22を設けるのは、高K誘電体24とバリア誘電体22とを組み合わせることにより十分な絶縁特性が得られ、望ましくない電流の流れを防止することを保証できるからである。例えば、これら2つの誘電体を組み合わせることにより大きなバンドギャップを得ることができ、また十分に高い誘電率が得られる。特にこの組み合わせにより、バンドギャップの大きな材料を、電子の注入ソースとなり得る基板20に直接接触させることができる。バリア誘電体22の別の考えられる使い方として、基板20として選択される材料がアルミン酸ランタンとの間で問題を生じる場合に、バリア誘電体22を拡散バリアとして機能させる。

【0017】

図3に集積回路の一部28を示すが、この集積回路は基板30、誘電体膜32、及び導電体34を有する。この場合、基板30は基板20及び12に、導電体34は導電体26及び16に類似する。誘電体膜32が誘電体14に替わって設けられ、誘電体22及び24の組み合わせに替わって設けられる。この場合、誘電体膜32はランタンをその濃度が傾斜する形で含む。誘電体膜32において、基板30との境界近傍では、材料は基本的には純粋な酸化アルミニウムとなっている。導電体34に向かうに従って、ランタン濃度は、導電体34との境界近傍及び境界で誘電体膜32中のアルミニウムとランタンとの比が1対1となるまで連続的に増大する。この手法の利点は、この手法を用いることにより、基板30の直ぐ側でバンドギャップが望み通りに大きくなり、酸化アルミニウムとアルミン酸ランタンとの間には決して急峻な境界ができないことである。この結果として得られる誘電率も、濃度が増大する割合を制御することにより調整することができる、すなわち、アルミニウムとランタンとの1対1の比を導電体34との境界に達する前に余裕をもって達成することができる。もう一つ別の構成として、ランタン濃度がアルミニウム濃度を超えるように、アルミニウムとランタンとの比が上記1対1を通過して連続的に変化するように傾斜させる方法がある。

【0018】

ALCVD法を用いる場合、成膜の初期局面ではランタンが含まれないようにすることができる。第1層は単純にアルミニウム及び酸素とし、この構成が所望数の層だけ続き、アルミニウムとランタンとの比が1対1になるまで、ランタンの割合が徐々に増大するようにアルミニウムをランタンで置き替えることができる。実際には、ランタンの濃度がアルミニウムの濃度よりも高くなることが望ましい。ここでリスクとして、高誘電率とするためにランタン濃度を高くすることにより、アルミニウムよりもランタンを多く含ませるという実際は望ましい状態を実現することができる一方で、ランタンが過剰となってしまうと膜質が劣化してしまう、ということがある。この場合、導電体34との境界の最も近

10

20

30

40

50

くで、ランタン濃度がアルミニウム濃度よりも高くなる。

【0019】

図4に集積回路の一部32を示すが、この集積回路は基板34、バリア誘電体36、高K誘電体38、バリア誘電体40、及び導電体42を有する。この場合、基板34は基板12、20及び30に類似する。バリア誘電体36はバリア22に類似する。高K誘電体38は高K誘電体14及び24に類似する。導電体42は導電体16、26及び34に類似する。バリア層40は高K誘電体38と導電体42との間のバリアとなる。バリア40は導電体42が高K誘電体38との間で相性の問題が生じる場合に使用される。バリア40もまた、酸化アルミニウム、酸化シリコン及び酸化窒化シリコンの中から最も高い頻度で選択される。バリア誘電体40は、導電体42と高K誘電体38との間の拡散バリアとするために設けられる。勿論、バリア層40が高誘電率を有することが望ましいが、バリア層を設けるのは、導電体42と高K誘電体38との間に生じる問題を避けるためである。酸化シリコンよりも誘電率が高いという理由により、好ましくは酸化アルミニウムが選択される。

10

【0020】

図5に集積回路の一部44を示すが、この集積回路は導電体46、高K誘電体48、及び導電体50を有する。この場合、高K誘電体は2つの導電体の間に設ける。この構成は主として、導電体46が電荷を保存するフローティングゲートの場合に生じる。この構成はまた、46及び50が、電荷を保存するために使用する容量プレートを形成する場合にも生じ得る。このような例の一つとして、ダイナミックランダムアクセスメモリのメモリセルがある。このような場合、高K誘電体48が高誘電率を有することに加えて所望の低いリーク特性を有することも望まれる。

20

【0021】

図5に示すように、高K誘電体48は傾斜濃度分布を示すアルミン酸ランタンである。ランタン濃度は中央で最大となり、ピュアまたはほぼピュアな酸化アルミニウムは導電体46との境界及び導電体50との境界に存在する。この構成により、導電体46との境界及び導電体50との境界の両方において比較的高い誘電率と大きなバンドギャップが得られ、誘電体が高K誘電体及び優れた絶縁体の両方を満たすものとなる。高K誘電体48の濃度分布を傾斜させることにより、異なるタイプの絶縁体の間に急峻な境界が生じることを避ける。異なるタイプの材料の間での遷移が急峻になると、そこが電荷をトラップする部位となり易い。濃度を傾斜させることにより、急峻な境界の形成を避けることができる。トランジスタの場合、基板の直ぐそばにのみ大きなバンドギャップを有するようにすることが最も重要である。なぜなら、そこは電荷が注入される可能性のある部位であり、集積回路の一部44の場合、電荷は導電体50または導電体46のいずれかから注入される。従って、導電体50及び導電体46の双方との境界で大きなバンドギャップを有することが望ましい。

30

【0022】

図6に集積回路の一部52を示すが、この集積回路は導電体54、バリア誘電体56、高K誘電体58、バリア誘電体60及び導電体62を有する。これは図5の構造に類似する。導電体54は図5の導電体46に類似し、導電体62は図5の導電体50に類似し、層56、58及び60の組み合わせは図5の高K誘電体48に類似する。図6の場合、誘電体層56及び60は共に、大きいバンドギャップが形成されるように作用し、導電体62及び54と高K誘電体58との間の拡散バリアとして機能する。従って、バリア層56及び60の追加は、高K誘電体58に十分な絶縁品質を確保するためだけでなく、高K誘電体58への拡散バリアを形成するためにも必要である。導電体54及び62は異なる特性を有することができる。一方はポリシリコンとすることができる。他方を金属とする場合にはバリア誘電体のタイプは異なるようにすることが望ましい。高K誘電体58はアルミン酸ランタンとすることができ、図1～5の構造に示される膜に用いられるアルミン酸ランタンについて記載された効果を産み出す。

40

【0023】

50

2つの導電体がトランジスタ形成とは明確に区別される場合にバリアを設ける必要性が高まる。なぜなら、実際には、ある状況下においては導電体2と導電体54との間で注入が生じることが望ましいからである。従って、このような注入が生じることが望ましくない場合に注入が生じないようにバリア56及び60を設ける、または図5に示す濃度傾斜を付ける必要があり、このような状況に実際に遭遇する可能性が高い。従って、バリア56及び60を設ける、或いは図5に示すように濃度傾斜を付ける必要性は、注入による電荷の保存を行なう場合により大きくなる。また、誘電体が純粋にキャパシタとして機能する場合、バリア56及び60を設ける必要性がさらに一層増大する。キャパシタの主要目的は電荷を保存することであるので、導電体との境界で大きなバンドギャップを有することはトランジスタにおけるよりも重要となる。

10

【0024】

高K誘電体のこれらの適用方法に代えて、アルミン酸ランタンに窒素を導入すると利点が生じる。同様にアルミン酸ランタンの場合、異なる元素の濃度は変化し、 $La_wAl_xO_yN_z$ と表記し、そして窒化されたアルミン酸ランタン (Nitrided Lanthanum Alminate: NLA) と見ることができ、そしてこのNLAはアモルファスである。従って図1を参照すると、誘電体14はNLAを含むことができる。

【0025】

NLAの利点は、NLAがボロンの突き抜けに対して非常に大きな耐性を有することである。ボロンは通常、Pチャネルトランジスタの少なくともゲートポリシリコンに含まれる。従って誘電体14が、高K誘電体の主要用途であるゲート誘電体である場合、ボロンが導電体16から基板12に向かって突き抜けないことが重要である。導電体16がゲート電極である場合、導電体16の下基板12の領域はトランジスタのチャンネルとなる。ボロンがチャンネルに突き抜けると、トランジスタの電気特性に影響を及ぼす。このような影響は望ましくなく、トランジスタ全体に亘って一様に生じることが非常に起こり難いので、トランジスタ間の性能ばらつきが生じる。アルミン酸ランタンに窒素が含まれると誘電率もわずかに増大するので、NLAはゲート電極とチャンネルとの間のボロンバリアとして利点をもたらすだけでなく、高誘電率である利点も保持する。窒素の濃度を少なくとも1原子重量パーセントとして有効なボロン突き抜け耐性を実現する必要があるが、所望の特性を実現するために10原子重量パーセントを超える必要はない。NLAの別の利点は、NLAが従来のCMOS用途において高い熱安定性及び化学安定性を示すことである。

20

30

【0026】

NLAの考えられる不利な点は、窒素が電荷をトラップし易くなり、これによってトランジスタのソースとドレインとの間の普通の電流だけで電子が十分に活性化されてチャンネルのゲート誘電体との界面のゲート誘電体に移動してしまうということである。従って、この現象を避けるためには、窒素含有率に、図3に示すランタン濃度に関する方法と同じ方法で傾きを付けると有効である。この例では、図3を参照すると、窒素濃度はゲート電極34とゲート誘電体32との界面で最大になることになる。この最大濃度位置で、濃度は少なくとも1原子重量パーセントとなる必要がある。最小濃度位置では、濃度は0.5原子重量パーセント以下の窒素にする必要がある。濃度変化の程度を変えて、窒素を基板30とゲート誘電体32との間の界面から離れた位置に保持しつつ所望のボロン突き抜け耐性を実現することができる。

40

【0027】

また、図2に示すゲート誘電体24、または図4に示すゲート誘電体38をNLAに置き替えることもでき、図4の場合にはバリア40は不要となる。ゲート誘電体38がNLAである場合、バリア36は基板34をゲート誘電体38のNLAに含まれる窒素から絶縁する。ゲート誘電体38のNLAは、導電体42から突き抜けてくるボロンから基板34を保護する。このような場合、NLA含有層38はバリア36よりも厚いことが好ましい。図1のような構造にNLAを使用する別の構成として、バリア40をNLAとしてボロン突き抜け保護を行ない、誘電体38を高K誘電体とし、そしてバリア36をそのまま

50

とすることができる。バリア 36 を酸化シリコンとすることの利点は、界面のトラップ密度が低いので、移動度の低下が防止できることである。この後者の場合、NL A 含有層は高 K 誘電体層 38 よりも薄いことが好ましい。NL A 含有層の厚さの範囲は、例えば 10 ~ 90 オングストローム (1 ~ 9 ナノメートル) である。他の層の厚さの範囲は、例えば 5 ~ 20 オングストローム (0.5 ~ 2 ナノメートル) である。

【0028】

また、図 5 及び 6 のアルミン酸ランタンを NL A に置き替えることもでき、この NL A は、例えば誘電体を制御ゲートと浮遊ゲートとの間に使用する状況において使用することができる。図 5 の場合、誘電体 48 の NL A の窒素濃度は中央になるに従って高くなる。図 6 の場合、誘電体 58 は NL A を含むことができる。NL A をバリア 56 及び / 又は 60 のような他の層と組み合わせて使用してリーク防止のための所望の厚さ実現し、そしてこれらのバリア間の所望の容量結合を実現することができる。

10

【0029】

NL A は、アルミン酸ランタンに関して記載した技術を使用して形成することができる。この産業分野で知られているアルミン酸ランタンの成膜技術の一つは、アルミニウムを含む $Al(acac)_3$ [アセチルアセトネートアルミニウム]、ランタンを含む $La(thd)_3$ [2, 2, 6, 6 テトラメチル-3, 5 ヘプタンジオンランタン]、及び酸素を有機金属化学気相成長 (organometallic chemical vapor deposition: MOCVD) プロセスに使用する。この技術は有効であるが、酸素、ランタン及びアルミニウム以外の元素が含まれるので高純度のアルミン酸ランタンを実現するのは困難である。ALD 技術は膜厚、コンフォーマル性 (下地の形状に従った形状を有すること) 及び組成を制御するには有効であるが、未だに所望レベルの純度を実現できていない。

20

【0030】

より高レベルの純度を実現する技術では、アルミン酸ランタンのターゲットを活性窒素及び活性酸素の供給源と組み合わせたアルゴンスパッタリングまたはレーザスパッタリングを行なうことによって使用する。アルミン酸ランタンのターゲットは非常に高いレベルの純度を有し、そして活性窒素は N_2 ガスを使用することによって非常に純度が高くなる。窒素はリモートプラズマ法により生成される窒素であることが好ましい。何故好ましいかと言うと、リモートプラズマ法による窒素は、NL A が堆積している半導体ウェハの全体を直接覆って形成されるプラズマから離れた位置で活性化されるからである。高純度レベルのターゲットから放出される材料は活性窒素と合成されて NL A を形成する。アンモニアは水素を含むが、アンモニアも窒素供給源として有効である。しかしながら水素は脱着することができるので、水素含有率が比較的低い場合には問題とはならない。他の望ましい窒素ガスは一酸化窒素 (NO) 及び一酸化二窒素 (N_2O) である。

30

【0031】

別の技術では、酸素及び窒素のみを含み、ランタン及びアルミニウムを含む前駆体を用いた ALD 法を使用する。この目的に利用することができる化学物質には、 $La(NO_3)_3$ 及び $Al(NO_3)_3$ が含まれる。このプロセスを開始するために、 H_2O を導入し、次にパージして ALD による成膜の開始ポイントを形成する。パージの後、硝酸ランタンまたは硝酸アルミニウムの内のいずれか一つを導入し、続いてパージして、再度 H_2O を導入する。アルミニウムはランタンよりもシリコンと強く結合するので、アルミニウムをシリコンに最も近接する第 1 層とすることが好ましい。この後、アンモニアのような窒素含有ガスを導入して所望の窒素濃度を得る。この後、パージ、 H_2O 導入が続き、さらに硝酸ランタン及び硝酸アルミニウムの内の他方を導入する。この操作により、NL A の全層の形成が完了する。従って好適な手法では、アルミニウム及び酸素を有する一の単分子層を設けて、その後に追加の複数の単分子層、すなわちランタン及び酸素を含む一の単分子層、窒素を含む別の単分子層を形成する。このプロセスは所望の回数繰り返すことができる。窒素含有ガスを導入する工程を無くす、または硝酸ランタン工程及び硝酸アルミニウム工程の各々の後に所望の形で実行して窒素濃度が高くなる、または低くなるように

40

50

調整することができる。

【0032】

NLAの利点を、ゲート誘電体、または制御ゲートと浮遊ゲートとの間の誘電体層として使用する誘電体層を除く別の誘電体構成に適用することもできる。例えば、誘電体構成はエッチング停止層、サイドウォールスペーサのライナー層、トレンチのライナー層である。NLAのような窒素、ランタン、窒素、及び酸素を含む誘電体構成が有する機能によって、上に丁度列挙した誘電体構成の種々の適用形態において拡散バリアの効果を実現することができる。さらにアルミン酸ランタンをこれらの同じ適用形態に使用することができる。

【0033】

10

本発明は種々の実施形態の中で記載されてきたが、他の実施形態及び他の材料も在り得るのであり、これらの他の実施形態及び他の材料を、利点または本発明と関連する利点の内の幾つかを生み出すように組み合わせて用いることができる。記載した材料以外の他の材料が使用可能である。また、アルミン酸ランタンに添加することができる材料が存在し、これらの材料を添加することにより、記載してきた組み合わせの、及び種々の濃度のアルミン酸ランタンにより生み出される利点に加えてさらに利点を生み出すことができる。また、ジェット気相成長、リモートプラズマ成長、リモートプラズマALDのような他の成膜方法も利用可能である。従ってここに請求項が示され、これら請求項により本発明の技術範囲を定義するものである。

【図面の簡単な説明】

20

【0034】

【図1】 本発明の第1の実施形態による集積回路の部分断面図。

【図2】 本発明の第2の実施形態による集積回路の部分断面図。

【図3】 本発明の第3の実施形態による集積回路の部分断面図。

【図4】 本発明の第4の実施形態による集積回路の部分断面図。

【図5】 本発明の第5の実施形態による集積回路の部分断面図。

【図6】 本発明の第6の実施形態による集積回路の部分断面図。

【図 1】

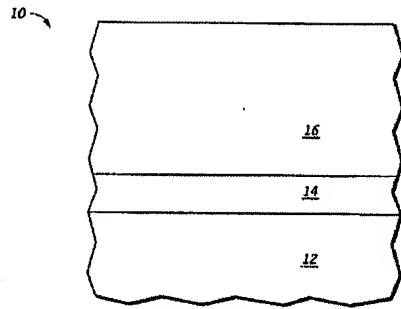


FIG. 1

【図 3】

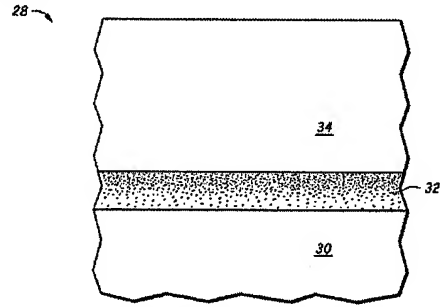


FIG. 3

【図 2】

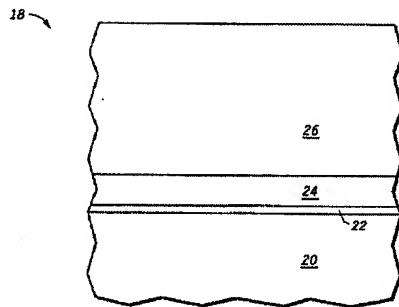


FIG. 2

【図 4】

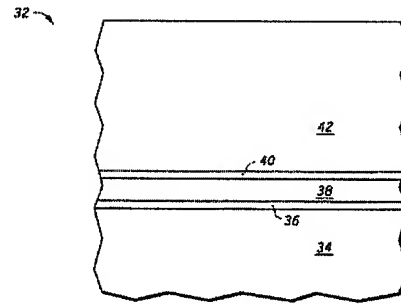


FIG. 4

【図 5】

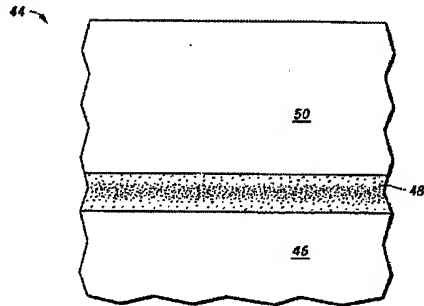


FIG. 5

【図 6】

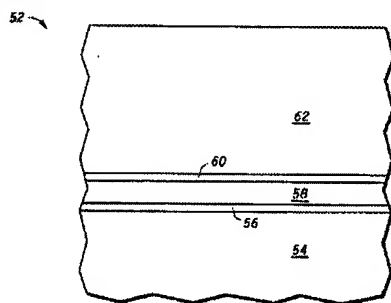


FIG. 6

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 Intern Application No
 PCT/US 03/07717

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 H01L21/3205 H01L21/28 H01L21/02 H01L29/423		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 H01L		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, PAJ, INSPEC, IBM-TDB		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 02 01622 A (UNIV NORTH CAROLINA) 3 January 2002 (2002-01-03) page 5, line 7-24 page 6, line 11,12 page 8, line 19 -page 10, line 18 page 12, line 4-22 page 13, line 7 -page 14, line 9 figures 1A,1B	1-4,6-9, 14-20, 24-30, 36-45 5,10-13, 21-23, 31-35
A	---	-/--
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents: 'A' document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance 'E' earlier document but published on or after the international filing date 'L' document which may throw doubt on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) 'O' document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means 'P' document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed 'T' later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention 'X' document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone 'Y' document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. 'Z' document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
19 September 2003		01/10/2003
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5618 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel: (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Ekoué, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern Application No
PCT/US 03/07717

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 6 255 122 B1 (LAIBOWITZ ROBERT BENJAMIN ET AL) 3 July 2001 (2001-07-03) column 3, line 63 -column 4, line 20 column 4, line 45 -column 5, line 8 column 5, line 17-31 column 5, line 45-58 claims 1,6,20 figures 1,2	1,6-8, 10,12, 19,20, 36,37, 41,42, 44,45
A		2-5,9, 11, 13-18, 21-35, 38-40,43
X	WO 02 09167 A (PARSONS GREGORY N ;UNIV NORTH CAROLINA (US); KELLY M JASON (US); C) 31 January 2002 (2002-01-31) page 4, line 7-15 page 5, line 26 -page 6, line 29 page 7, line 6-17 claims 1,3,5,6,8,9,14,19,31	1-4,7-9, 19,24, 36-38, 41,42, 44,45
A		5,6, 10-18, 21-23, 25-35, 39,40,43
X	CABANAS M V ET AL: "LaAlO ₃ thin film deposited on Si(100) and MgO(100) substrates" SOLID STATE IONICS, NORTH HOLLAND PUB. COMPANY. AMSTERDAM, NL, vol. 101-103, November 1997 (1997-11), pages 191-195, XP004382527 ISSN: 0167-2738 the whole document	41
A		1,2,6-8, 10-12, 19,44,45
E	US 6 541 079 B1 (BOJARCZUK JR NESTOR A ET AL) 1 April 2003 (2003-04-01) column 4, line 6-57 -/--	1-4,7,8, 19,20, 38,39, 41-45

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern Application No
PCT/US 03/07717

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	HYUNGSUK J, KIJU I. ET AL.: "Electrical characteristics of an ultrathin (1.6 nm) TaOxNy gate dielectric" APPLIED PHYSICS LETTERS, vol. 76, no. 24, 12 June 2000 (2000-06-12), pages 3630-3631, XP002252302 the whole document ---	3,5, 20-23, 26-28, 30-35, 42,43
A	WARNER T E ET AL: "High temperature ionic conductivity in the trivalent ceramic electrolytes: LaAl11O18 and LaAl12O18N" SOLID STATE IONICS, NORTH HOLLAND PUB. COMPANY. AMSTERDAM, NL, vol. 92, no. 1, 1 November 1996 (1996-11-01), pages 99-101, XP004062930 ISSN: 0167-2738 the whole document ---	1-45
A	US 6 008 091 A (KIZILYALLI ISIK C ET AL) 28 December 1999 (1999-12-28) claim 1 figure 3 -----	11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Intern Application No
PCT/US 03/07717

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 0201622	A	03-01-2002	EP 1297565 A2 WO 0201622 A2 US 2002024108 A1	02-04-2003 03-01-2002 28-02-2002
US 6255122	B1	03-07-2001	US 2001014484 A1 US 2001014505 A1	16-08-2001 16-08-2001
WO 0209167	A	31-01-2002	AU 8060901 A EP 1301941 A2 WO 0209167 A2 US 2002043666 A1	05-02-2002 16-04-2003 31-01-2002 18-04-2002
US 6541079	B1	01-04-2003	NONE	
US 6008091	A	28-12-1999	JP 11260938 A TW 507383 B	24-09-1999 21-10-2002

フロントページの続き

(51)Int. Cl. ⁷

F I

テーマコード (参考)

H 0 1 L 21/8242
 H 0 1 L 21/8247
 H 0 1 L 27/04
 H 0 1 L 27/092
 H 0 1 L 27/108
 H 0 1 L 27/115
 H 0 1 L 29/786
 H 0 1 L 29/788
 H 0 1 L 29/792

H 0 1 L 27/10 4 3 4
 H 0 1 L 29/78 3 7 1
 H 0 1 L 29/78 6 1 7 T
 H 0 1 L 29/78 6 1 7 U
 H 0 1 L 29/78 6 1 7 V
 H 0 1 L 29/78 6 1 3 B
 H 0 1 L 27/04 C

5 F 1 1 0
 5 F 1 4 0

(81)指定国 AP (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OA (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW

(72)発明者 ツオ、ホンーウェ

中国 1 0 1 1 0 0 ベイジン トン ツオ ディストリクト シン ホァ リアン ジャ ユア
 ン 6 - 5 3 1

(72)発明者 ワン、シャオーピン

中国 1 0 1 1 0 0 ベイジン トン ツオ ディストリクト ベイ ユアン ロード ナンバー
 6 2 ルーム 3 5 2

Fターム(参考) 5F038 AC03 AC05 AC09 AC15 AC16 AC17 AC18 DF05 EZ02 EZ06
 EZ14 EZ20
 5F048 AC03 AC04 BA01 BA14 BA15 BA16 BB09 BB11 DA24
 5F058 BA01 BA11 BA20 BC20 BD04 BD05 BD06 BD15 BD18 BF06
 BF07 BF37 BJ01 BJ04 BJ07
 5F083 AD11 AD60 EP54 EP56 EP57 GA06 HA02 HA06 JA01 JA12
 PR21
 5F101 BA26 BA36 BD30 BD39 BD40 BF09 BH02
 5F110 AA12 AA26 BB06 DD05 DD13 EE01 EE04 EE09 FF01 FF02
 FF04 FF09 FF27 FF28 FF29 GG01 GG02 GG03 GG04 GG12
 HJ23
 5F140 AA24 AA39 AB03 AC32 BA01 BA03 BA05 BA07 BD01 BD04
 BD05 BD07 BD09 BD11 BD13 BD15 BE09 BE10 BF04 BF05
 BF07 BF10 BF11 BF14 BF15 BG08